

SPOT-WELDABLE ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP2001040310
Publication date: 2001-02-13
Inventor: SHIMAOKA KENJI; TAKAHASHI MASAO
Applicant: CEMEDINE CO LTD
Classification:
- international: C09J121/00; C09J121/00; (IPC1-7): C09J121/00
- european:
Application number: JP19990213082 19990728
Priority number(s): JP19990213082 19990728

Report a data error here

Abstract of JP2001040310

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a spot-weldable adhesive composition which reduces damage to the environment, excels in rust proof performance, and is capable of preventing contamination of an electrodeposition coating pretreating solution and the like, improving coating properties on the adhesive, reducing the odor in the interior of a vehicle due to weakening of the odor of a cured product and furthermore, reducing the amount to be coated by foaming and improving strain resistance due to the relaxation of cure shrinkage and the like by using an organic peroxide as the crosslinking agent for an uncrosslinked type and/or partially crosslinked type synthetic rubber without using a vinyl chloride resin together. SOLUTION: An adhesive composition contains, as the essential components, an uncrosslinked type and/or partially crosslinked type synthetic rubber, an organic peroxide, a blowing agent, a plasticizer, and a filler. It is preferred that 0.5-15 wt.% organic peroxide, 0.5-10 pts.wt. blowing agent, 100-600 pts.wt. filler, and 100-450 pts.wt. plasticizer are incorporated into 100 pts.wt. synthetic rubber.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40310

(P2001-40310A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース* (参考)

C 0 9 J 121/00

C 0 9 J 121/00

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-213082

(22) 出願日 平成11年7月28日 (1999.7.28)

(71) 出願人 000108111

セメダイン株式会社

東京都品川区東五反田4丁目5番9号

(72) 発明者 嶋岡 健司

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内

(72) 発明者 高橋 正男

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内

(74) 代理人 100080230

弁理士 石原 詔二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スポット溶接可能な接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴムの架橋剤として有機過酸化物を塩ビ樹脂の併用なしで使用するにより、環境に対して害が少なく、防錆性能に優れており、かつ、電着塗装前処理液等の汚染防止、接着剤上の塗装性の向上、硬化物の臭気の緩和による車両室内臭気の低減、さらには、発泡させることでの塗布量の低減と硬化収縮緩和による耐歪み性の向上等を図ることのできるスポット溶接可能な接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴム、有機過酸化物、発泡剤、可塑剤及び充填材を必須成分として含有するようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴム、有機過酸化物、発泡剤、可塑剤及び充填材を必須成分として含有することを特徴とするスポット溶接可能な接着剤組成物。

【請求項2】 前記合成ゴム100重量部に対して、0.5～15重量部の有機過酸化物、0.5～10重量部の発泡剤、100～600重量部の充填材及び100～450重量部の可塑剤を配合することを特徴とする請求項1記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、航空機、電気機器分野等の鋼板接合部にスポット溶接と充填接着を併用する分野や、高外観性が要求される外板とそれを補強する内板との間の補強接着等に用いられるスポット溶接可能な接着剤組成物に関する。

【0002】

【関連技術】例えば、自動車製造ラインでは、ボデー鋼板接合部に防水、防錆のために未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴムを主成分とするペースト状の接着剤を塗布して組み合わせ、シール材（シーラー）として電着塗装の焼き付け時に硬化させている。

【0003】未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴムの架橋には、一般的に硫黄を用いる手法が知られているが、この硫黄を用いる場合には、塗装工程に電着塗装の前処理工程がある関係上、接着剤配合剤による液汚染の問題がある他に、塗装の汚染問題や、更には、硬化物が強い刺激臭を発するために完成車室内の臭気等の問題があった。

【0004】これらの問題を解決する手段として、過酸化物による未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴムの架橋が考えられるが、単純には、空気中の酸素による禁止効果により接着剤表面が硬化しないという問題があり、この対策としてマスキング接着剤等では、塩ビ樹脂との併用により表面硬化を促している。

【0005】しかし、スポット溶接部に用いられる接着剤組成物は、溶接時に非常に高い温度が掛かることから、熱に対し安定であることが要求されるとともに、その接着剤組成物に対する配合物としては分解に伴う腐食性ガス（例えば、塩素ガス）等の発生があるものは使用できない。したがって、スポット溶接部に用いられる接着剤組成物として塩ビ樹脂（分解によって塩素ガスを発生する）を配合することはできない。

【0006】したがって、上記した合成ゴムの架橋剤として硫黄を用いず、かつ塩ビ樹脂の配合を行うことなく良好な性能を具備したスポット溶接可能な接着剤組成物が待望されているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記し

た新規な接着剤組成物を提供するため鋭意努力した結果、未架橋型又は部分架橋型の合成ゴムの過酸化物架橋系配合物に発泡剤を添加することにより、加熱硬化時に発生する発泡剤分解ガスが接着剤表面を覆い、バリアー効果を生み出すことにより、酸素による架橋阻害が防止され、表面硬化性に優れた材料となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明は、未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴムの架橋剤として有機過酸化物を塩ビ樹脂の併用なしで使用することにより、環境に対して害が少なく、防錆性能に優れており、かつ、電着塗装前処理液等の汚染防止、接着剤上の塗装性の向上、硬化物の臭気の緩和による車両室内臭気の低減、さらには、発泡させることでの塗布量の低減と硬化収縮緩和による耐歪み性の向上等を図ることのできるスポット溶接可能な接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のスポット溶接可能な接着剤組成物は、未架橋型及び／又は部分架橋型の合成ゴム、有機過酸化物、発泡剤、可塑剤及び充填材を必須成分として含有することを特徴とする。

【0010】本発明の接着剤組成物の各組成の配合割合は、本発明の作用効果を達成しうる限り特別の限定はないが、上記合成ゴム100重量部に対して、0.5～15重量部の有機過酸化物、0.5～10重量部の発泡剤、100～600重量部の充填材及び100～450重量部の可塑剤を用いることができる。

【0011】本発明の未架橋型合成ゴム及び部分架橋型の合成ゴムとしては、過酸化物で架橋しうるジエン系アクリロニトリル-イソプレン共重合体ゴム（NIR）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（NBR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴムを挙げることができ、これらを単独又は2つ以上を組み合わせ用いることができる。

【0012】また、未架橋型合成ゴム及び部分架橋型合成ゴムはそれぞれ単独で用いることもでき、又はいかなる割合で配合して用いることもできる。この合成ゴムの使用量は、接着剤組成物全量100重量部に対して2～20重量部程度であるが、5～15重量部の範囲が好ましい。

【0013】本発明の有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキシド、ジアシルパーオキシド、アルキルパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシケタール、アルキルパーエステル等を用いることができる。この有機過酸化物の使用量は、上記合成ゴム100重量部に対して、0.5～15重量部程度でよいが、4～10重量部が好ましい。

【0014】本発明の発泡剤としては、加熱により窒素

ガス、炭酸ガス、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニアガス等が発生するものであれば、特別の限定はないが、熱分解型有機発泡剤が好適に使用される。例えば、アゾ化合物（アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム）、ニトロソ化合物、ヒドラジン誘導体（4、4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、スルホンヒドラジド）等が挙げられるが、好ましくは、アゾ化合物であり、更に好ましくは、アゾジカルボンアミドである。

【0015】また、本発明の発泡剤としては、重炭酸ナトリウム等の無機発泡剤を使用しても何ら差し支えない。これらの各種発泡剤は単独で用いてもよく、2種類以上組み合わせて使用することもできる。さらに、必要に応じて上記発泡剤と亜鉛華等の分解促進剤を併用することも可能である。

【0016】この発泡剤は、上記合成ゴム100重量部に対して、0.5~10重量部、好ましくは、4~8重量部の割合で用いられればよい。0.5重量部より少ないとバリアー効果が小さく表面硬化性に劣る。さらに、10重量部より多い場合には、発泡率の増大により硬化物の物性に影響を及ぼす。

【0017】本発明に使用される充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、アルミナ、炭酸マグネシウム、シリカ粉末、セルローズ粉末、樹脂粉末、金属粉末等が挙げられる。

【0018】この充填剤は、上記合成ゴム100重量部に対して、100~600重量部、好ましくは、300~500重量部の割合で用いられる。

【0019】本発明に使用される可塑剤としては、例えば、DOP、DBP、DIDP、DINP、BBP、DHP、リン酸エステル、アジピン酸、エチレングリコール、高級アルコールフタレート、ポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤等があげられるが、好ましくは、DIDP、DINPである。

【0020】この可塑剤は、上記合成ゴム100重量部に対して、100~450重量部、好ましくは、250~350重量部の割合で用いられる。これらの可塑剤も1種又は2種類以上組み合わせて使用することもできる。

【0021】本発明の接着剤組成物には更にその目的に応じて必要な特性を付与するために、一般に合成ゴム系組成物に添加される公知の物質を添加することができる。

【0022】例えば、防錆油鋼板に対する接着性を向上するために、エポキシ樹脂とその潜在性硬化剤、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、シランカップリング剤、ブロックアミン、ブロックイソシアネート等を接着付与剤として使用しても良く、また、好ましくは、酸化防止

剤、熱安定剤、滑剤、離型剤、着色剤、難燃剤、常電防止剤、加工助剤等を配合しても良い。

【0023】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0024】（実施例1）まず、合成ゴムとして100重量部の「JSRN230S」（JSR（株）製未架橋型NBR）をバンバリーミキサーで素練りを行い、充填剤として390重量部の「NN-500」（日東粉化（株）製炭酸カルシウム）、及び可塑剤として370重量部の「DINP」（三菱化学（株）製）を添加し混練りを行う。

【0025】上述の手順で調整された混練りバッチをニーダーに移し、有機過酸化化物として9重量部の「ルバゾール231」（アトケム吉富（株）製パーオキシケタール類）、発泡剤として5重量部の「ユニホームAZ」（大塚化学（株）製アゾジカルボンアミド）を順次混合し均一分散させて調整した。

【0026】次に、得られた接着剤組成物について以下のようにその性能評価テストを行った。

【0027】まず、得られた接着剤組成物を離型紙上に2~3mmの厚みで塗布し、160℃に加熱されたオーブン中で20分間加熱することにより、シート状の硬化物を作成し、該シートを室温まで冷却した後、硬化物の表面を観察することにより硬化物の表面硬化性を評価し、その結果を表1に示した。表面硬化性評価基準は、○：硬化、×：未硬化、で示した。

【0028】次に、得られた接着剤組成物をSPC鋼板25mm×100mmに塗付し、70mm×150mmの鋼板と合わせ、スポット溶接を行い、複合サイクル腐食性試験を行い、スポット溶接部周囲の発錆の有無を確認し、その結果を表1に示した。溶接時の防錆性の評価基準は、○：発錆なし、×：発錆あり、で示した。

【0029】得られた接着剤組成物（3~5g）を質量既知のアルミ板上に直径約10mm、長さ50mmの半円ビード状に塗布後、160℃に加熱されたオーブン中で20分間加熱し、水置換法により体積変化率を算出し、その結果を表1に示した。

【0030】さらに、得られた接着剤組成物（70~100g）を電着塗装（ED）前処理液1リットル中に混入し、40℃×3時間放置後の電着塗装前処理液の濃度の変化を測定し、その結果を表1に示した。ED前処理液汚染性の評価基準は、○：濃度変化率10%以内、×：濃度変化率10%を超える場合、で示した。

【0031】得られた接着剤組成物（3~5g）を3kg缶に入れ、160℃に加熱されたオーブン中で20分間加熱後、室温まで冷却し臭気について評価を行い、その結果を表1に示した。臭気の評価基準は、○：僅かな臭

気、×：不快な臭気、で示した。

【0032】得られた接着剤組成物を鋼板上に直径10mm、長さ100mmの半円ビード状に塗布後、160℃に加熱されたオーブン中で20分間加熱し、冷却後、自動車用塗料を塗布し、140℃に加熱されたオーブン中で20分間加熱し、塗装性を評価し、その結果を表1に示した。塗装性の評価基準は、○：塗料の変色なし、×：塗料の変色あり、で示した。

【0033】(実施例2～6) 実施例1と同様の手順で

表1の配合に従って各接着剤組成物を調整した。得られた接着剤組成物について実施例1と同様にして各性能を評価し、その結果を表1に示した。

【0034】(比較例1～4) 実施例1と同様の手順で表1の配合に従って各接着剤組成物を調整した。得られた接着剤組成物について実施例1と同様にして各性能を評価し、その結果を表1に示した。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
未架橋型合成ゴム 1)	100	100	100	100	100	40	100	100	100	100
部分架橋型合成ゴム 2)	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—
充填材 3)	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390
可塑剤 4)	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370
過酸化物A 5)	9	—	9	9	9	9	9	9	9	—
過酸化物B 6)	—	9	—	—	—	—	—	—	—	—
発泡剤A 7)	5	5	3	—	5	5	—	—	—	—
発泡剤B 8)	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
未発泡バルーン 9)	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
エポキシ樹脂 10)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—
塩ビ樹脂 11)	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—
硫黄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
表面硬化性	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
溶接時の防錆性能	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
体積変化率(%)	32	30	13	36	33	30	-4	10	-5	-5
ED前処理液汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
硬化物臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
塗装性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0036】表1における注釈は以下の通りである。

- 1) JSR(株)製NBR「JSRN230S」
- 2) 日本ゼオン(株)製SBR「ニポール1009」
- 3) 日東粉化(株)製炭酸カルシウム「NN-500」
- 4) 三菱化学(株)製可塑剤「DINP」
- 5) アトケム吉富(株)製有機過酸化物「ルバゾール231」
- 6) アトケム吉富(株)製有機過酸化物「トープチルパーベンゾエート」
- 7) 大塚化学(株)製アゾ系発泡剤「ユニホームAZ」
- 8) 永和化成工業(株)製ヒドラジン系発泡剤「ネオセルボンN1000」
- 9) 松本油脂(株)製未発泡樹脂バルーン「マツモトマイクルスファーF-82D」
- 10) ダウ・ケミカル日本(株)製エポキシ樹脂「D.E.R. 331」
- 11) 鐘化潤化学工業(株)製塩ビ樹脂「カネビニールPCH-183」

【0037】表1に示した各性能の評価の結果から明ら

かなごとく、本発明の接着剤組成物(実施例1～6)は表面硬化性、溶接時の防錆性能、ED前処理液汚染性、硬化物臭気及び塗装性について良好で、かつ体積変化率はプラス(13%～36%)を示し、体積膨張した分だけの使用量の減少によりコストダウンが見込める上に間隙充填効果を期待できるという優れた結果を示した。

【0038】一方、比較例1(本発明の接着剤組成物から発泡剤を除いたもの)では、表面硬化性が不良で、体積変化率がマイナスを示し、体積収縮した分のコストアップとなる不利があることが判明した。

【0039】比較例2(本発明の接着剤組成物から発泡剤を除き未発泡バルーンを添加したもの)では、体積変化率はプラスを示すものの表面硬化性が不良であった。

【0040】比較例3(本発明の接着剤組成物から発泡剤を除き塩ビ樹脂を添加したもの)では、表面硬化性は良好なものの溶接時の防錆性能が不良でかつ体積変化率はマイナスを示す不利があることがわかった。

【0041】比較例4(本発明の接着剤組成物から有機過酸化物及び発泡剤を除き架橋剤として硫黄を用いたも

の)では、表面硬化性及び溶接時の防錆性能は良好であるもののED前処理液汚染性、硬化物臭気及び塗装性が不良でかつ体積変化率もマイナスを示す不利があることが判明した。

【0042】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明のスポット溶接可能な接着剤組成物は、未架橋型及び／又は部分架橋

型の合成ゴムの架橋剤として有機過酸化物を塩ビ樹脂の併用なしで使用することにより、環境に対して害が少なく、防錆性能に優れており、かつ、電着塗装前処理液等の汚染防止、接着剤上の塗装性の向上、硬化物の臭気の緩和による車両室内臭気の低減、さらには、発泡させることでの塗布量の低減と硬化収縮緩和による耐歪み性の向上等を図ることができるという大きな効果を奏する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 CA051 CA061 CA071 CA081
CA091 CA101 HA136 HA156
HA196 HA296 HA356 HB10
HB34 HB41 HC14 HC15 HC17
HD23 KA31 KA37 KA42 LA08
LA11 MA02 NA15